

(43)Date of publication of application : 15.11.1989

C08J 9/22

(72)Inventor : IMAI TAKAMASA  
SENDA KENICHI

CONSTITUTION: 100 pts.wt. particles (of a mean particle diameter of, desirably, about 0.05–5mm) of a PE resin (e.g., PE or a copolymer of ethylene with another  $\alpha$ -olefin), 5–300pts.wt. vinylaromatic monomer (e.g., styrene), 1.0–3.0pts.wt., per 100pts.wt. said monomer, polymerization initiator (e.g., organic peroxide) and, optionally, a suspending agent (e.g., PVA) are dispersed in an aqueous medium (e.g., water). The obtained dispersion is heated to a temperature at which the polymerization of said monomer does not substantially occur to infiltrate the monomer into the insides and surfaces of the PE resin particles, and the temperature of dispersion is raised to perform the polymerization of said monomer, while the particles are impregnated with a volatile blowing agent (e.g., butane) during or after the polymerization.

[Date of extinction of right]

2005 / 06 / 16

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **01-284536**(43)Date of publication of application : **15.11.1989**

(51)Int.Cl.

**C08J 9/18****C08J 9/22**(21)Application number : **63-115397**(71)Applicant : **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**(22)Date of filing : **12.05.1988**(72)Inventor : **IMAI TAKAMASA  
SENDA KENICHI****(54) PRODUCTION OF PRE-EXPANDED PARTICLE OF MODIFIED POLYETHYLENE RESIN****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title pre-expanded particles which contain a vinyl aromatic polymer of a smaller dispersed particle diameter and can give an expanded molding of excellent rigidity and impact resistance, by dispersing a polyethylene resin, a vinyl aromatic monomer and a specified polymerization initiator in an aqueous medium and treating the formed dispersion.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. particles (of a mean particle diameter of, desirably, about 0.05-5mm) of a PE resin (e.g., PE or a copolymer of ethylene with another  $\alpha$ -olefin), 5-300pts.wt. vinylaromatic monomer (e.g., styrene), 1.0-3.0pts.wt., per 100pts.wt. said monomer, polymerization initiator (e.g., organic peroxide) and, optionally, a suspending agent (e.g., PVA) are dispersed in an aqueous medium (e.g., water). The obtained dispersion is heated to a temperature at which the polymerization of said monomer does not substantially occur to infiltrate the monomer into the insides and surfaces of the PE resin particles, and the temperature of dispersion is raised to perform the polymerization of said monomer, while the particles are impregnated with a volatile blowing agent (e.g., butane) during or after the polymerization.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-284536

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 9/18  
9/22

識別記号

CES  
CES

庁内整理番号

8517-4F  
8517-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)11月15日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法

⑯ 特 願 昭63-115397

⑰ 出 願 昭63(1988)5月12日

⑱ 発 明 者 今 井 貴 正 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

⑲ 発 明 者 千 田 健 一 大阪府枚方市香里ヶ丘6丁目1-12

⑳ 出 願 人 鍾淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

㉑ 代 理 人 弁理士 伊 丹 健 次

明 細 書

1. 発明の名称

改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリエチレン系樹脂粒子100重量部、ビニル芳香族単量体5～300重量部及び該単量体100重量部に対し1.0～3.0重量部の重合開始剤を水性媒体中に分散させ、該単量体の重合が実質的におこらない温度に加熱して該単量体を前記ポリエチレン系樹脂粒子の内部及び表面に含浸せしめた後、上記水性懸濁液の温度を上昇させて該単量体の重合を行い、重合中もしくは重合終了後に揮発性発泡剤を含浸せしめ発泡させることを特徴とする改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法。

2. ビニル芳香族単量体がポリエチレン系樹脂粒子100重量部に対して30～200重量部である請求項1記載の製造方法。

3. 重合開始剤がビニル芳香族単量体100重

量部に対して1.1～2.0重量部である請求項1又は2記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は改質されたポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法に関し、更に詳しくは、剛性及び耐衝撃性の極めて優れた発泡成形体を与える改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法に関する。

(従来技術)

一般に、ポリエチレン系樹脂の発泡体は弾性が高く、繰り返し応力に対しても歪の回復力が高いという特徴の他に、耐油性、耐衝撃性に優れるという長所を有しており、重要な包装資材として広く利用されている。しかし、ポリエチレン系樹脂粒子を予備発泡粒子となし、これを型内成形して発泡成形体を得る場合、ポリエチレンの剛性の低さからその予備発泡粒子や型内成形後の発泡成形体の収縮がおりやすく、また得られた発泡成形体は柔らかく、圧縮強度が低いという短所を

有している。

このような欠点を改良する方法として、ポリエチレン系樹脂にビニル芳香族モノマーを含有させて重合を行い、改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子を得るという方法が特公昭45-32623号、同51-46138号、同52-10150号、同59-3487号等により提案されている。しかし、これらの方法ではビニル芳香族単量体のポリエチレン系樹脂への含浸と重合が同時平行的に行われるため、粒子表面と内部とで重合反応において不均一性が生じ、その結果生成粒子の均質性が劣り、またポリエチレン系樹脂に含浸される前に無視しえない量の該単量体が単独粒子として重合してしまうという問題がある。

これらの問題を解決するために特公昭58-53003号、同58-51009号、同58-51010号では、ビニル系単量体及び該単量体100重量部に対し0.01~0.8重量部の重合開始剤をポリエチレン系樹脂粒子に含浸重合する際、重合開始剤の分解が実質的におこらない温度で該

単量体の80%以上を含浸させた後、温度を上昇させて重合を行うという方法が開示されている。この方法によれば、含浸工程と重合工程を分離することにより生成粒子の均質性が向上し、ビニル系単量体の単独重合物が事実上生成しないことが記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記の如くビニル系単量体をポリエチレン系樹脂粒子に含浸重合して得られる生成粒子は、ポリエチレン系樹脂のマトリックス中にビニル系重合体粒子が分散している海島構造を有しているが、前記従来技術による場合は、ビニル系重合体の分散粒子径が大きく、該生成粒子を予備発泡し、更に加熱成形して得られる発泡成形体は剛性、耐衝撃性ともに満足し得るものではない。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、ポリエチレン系樹脂本来の性質である耐衝撃性に優れ、且つ剛性を改良した発泡成形体を与える改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子を製造することを目的とし、ビニル芳香族単量体

3

を重合せしめる重合開始剤の量を該単量体100重量部に対し、1.0~3.0重量部使用して生成粒子中のビニル芳香族重合体の分散粒子径を小さくすることにより、優れた耐衝撃性及び剛性を備えた成形品を与える改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子を製造する方法を提供するものである。

即ち、本発明はポリエチレン系樹脂粒子100重量部、ビニル芳香族単量体5~300重量部及び該単量体100重量部に対し1.0~3.0重量部の重合開始剤を水性媒体中に分散させ、該単量体の重合が実質的におこらない温度に加熱して該単量体を前記ポリエチレン系樹脂粒子の内部及び表面に含浸せしめた後、上記水性懸濁液の温度を上昇させて該単量体の重合を行い、重合中もしくは重合終了後に揮発性発泡剤を含浸せしめ発泡させることを特徴とする改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子の製造方法を内容とするものである。

本発明において使用されるポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・ブ

4

ロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ブテン-1共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体、これらの2種以上の混合物等が挙げられる。上記直鎖状低密度ポリエチレンとしてはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。これらのポリエチレン系樹脂は架橋されていてもよい。形状はパウダー、ペレット状等の粒子状態であることが好ましい。その平均粒径は0.05~5mm程度が好適な範囲である。0.05mmより小さい場合は発泡剤の逸散が激しく、5mmを超える大きな粒子を用いた場合は重合時の分散が困難であり、また成形時の充満性が悪くなるため好ましくない。

本発明において使用されるビニル芳香族単量体としては、スチレンの他にメチルスチレン、ジメ

チルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン等の塩置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の $\alpha$ -置換スチレン等を単独又は2種以上の混合物、あるいは上記単独体と共重合可能な少量の他の単独体、例えばアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ジビニルベンゼン、マレイン酸モノまたはジアルキル、その他との混合物が使用される。

ビニル芳香族単独体の量は、ポリエチレン系樹脂100重量部に対して5~300重量部、好ましくは30~200重量部である。300重量部を越えると、ビニル芳香族単独体がポリエチレン系樹脂に均一に全部吸収されず、吸収されない単独体が単独で重合してしまうため好ましくない。また多量にビニル芳香族単独体を吸収したポリエチレン系樹脂は、ポリエチレン特有の性質を失う結果となる。一方、ビニル芳香族単独体が5重量部未満では、ポリエチレン系樹脂の剛性の改良が十分なされないため好ましくない。

本発明において用いられる重合開始剤としては、

一般にビニル芳香族単独体の懸濁重合用開始剤として用いられているものをそのまま使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルパーオキサイド、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、 $\alpha$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等である。これらの重合開始剤は単独または2種以上併用して用いてもよい。重合開始剤は油溶性であるべきであり、ビニル芳香族単独体に溶解させるか、又は重合反応に支障をきたさない少量の溶剤、例えばトルエン等に溶解させてビニル芳香族単独体と同時に別々に水性媒体中に添加される。重合開始剤の使用量は、ビニル芳香族単独体100重量部に対し1.0~3.0重量部、好ましくは1.1~2.0重量部である。1.0重量部未満では、得られ

る改質ポリエチレン系樹脂粒子中のビニル芳香族重合体の分散粒子径が大きく、該粒子を予備発泡し、更に加熱成形して得られる発泡成形体は剛性が改良されないばかりか、ポリエチレン系樹脂特有の耐衝撃性が損なわれる。3.0重量部を越えて使用しても、必要以上にビニル芳香族重合体の分子量が小さくなるため好ましくない。

重合開始剤量を1.0~3.0重量部にすることによって、生成重合粒子中のビニル芳香族重合体の分散粒子径を小さくし、また一定以上の分子量に保つことが可能で、発泡成形体の剛性及び耐衝撃性を飛躍的に向上させることができる。

本発明において用いられる懸濁剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等の水溶性高分子物質；リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物質、その他が使用される。

ビニル芳香族単独体の含浸は、攪拌下に該単独体の重合が実質的に起こらない条件下で加熱して行われる。含浸温度は高いほうが含浸促進の点か

らは好ましいが、重合開始剤の過早分解によって含浸前のビニル芳香族単独体が重合してしまうので、適正な温度設定が必要である。重量既知のポリエチレン系樹脂を大量のビニル芳香族単独体に30分間浸漬した後の重量増加分をその温度での飽和含浸量とし、何点かの温度下でこの測定をすることにより、仕込みビニル芳香族単独体量に対する最適含浸温度を設定することができる。含浸時間は30分から3時間程度が好適である。

ビニル芳香族単独体の含浸後、水性懸濁液の温度を再び上昇させて攪拌下にビニル芳香族単独体の重合を行う。重合開始剤の分解が十分におこる温度下で、重合時間は一般に3~20時間である。

本発明において用いられる発泡剤としては、生成した改質ポリエチレン系樹脂粒子を溶解しないか、又は僅かに膨潤させるにすぎない性質を持ったもので、常温常圧で気体もしくは液体のものが用いられる。例えばn-プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン等の脂肪

族炭化水素類、シクロブタン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、及びメチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン等のハロゲン炭化水素類で、これらは単独又は2種以上混合して用いることができる。

上記の如くして得られた改質ポリエチレン系樹脂脂粒子を予備発泡させる方法としては、公知技術である水蒸気による方法と西独公開特許公報第2,107,683号、特公昭56-1344号等で提案されている方法のどちらを用いてもよい。例えば特公昭56-1344号の方法は、生成粒子を耐圧容器中で揮発性発泡剤と懸濁剤の存在下で水性媒体中に分散させ、この状態で加熱し揮発性発泡剤を粒子中に含浸させた後、揮発性発泡剤の蒸気圧以上の加圧下で該粒子の軟化温度以上に加熱した状態で該耐圧容器内圧を一定に保ちながら、該耐圧容器から該粒子を水と共に低圧域に放出す

るというものである。

#### (作用・効果)

本発明は、上述したように、ビニル芳香族単量体100重量部に対し該単量体を重合させる重合開始剤を1.0~3.0重量部使用することによって、重合後生成した樹脂粒子中に存在するビニル芳香族重合体の分散粒子径が0.05~0.1 $\mu$ mと従来法による粒子径の10分の1程度にまでミクロ分散させる方法であり、当然のことながら単純ブレンドでは到底達成しえないレベルのものである。

本発明により製造される改質ポリエチレン系樹脂予備発泡粒子を閉鎖しうが密閉しえない型内に充填し、加熱成形して得られる発泡成形体は、従来のビニル芳香族により改質されたポリエチレン系樹脂発泡成形体に比べ、より高い剛性と優れた耐衝撃性を有し、緩衝材、包装材料、容器等に好適に用いられる。

#### (実施例)

以下、実施例により更に詳しく説明するが、本

11

発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1~5、比較例1~4

内容積3.5ℓのオートクレーブに純水400重量部、密度0.93g/cm<sup>3</sup>、MFR2.1g/10分の直鎖状低密度ポリエチレン樹脂粒子(三井石油化学製「ウルトゼックス3021F」)100重量部、懸濁剤として $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ソーダ0.1重量部、リン酸三カルシウム3重量部、更に重合開始剤として第1表に示す量の1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを、第1表に示す量のスチレン単量体に溶解したものを加えて攪拌し、水性懸濁液とした。

次いで、この水性懸濁液を第1表に示すスチレン単量体及び重合開始剤の含浸温度で1時間保持し、スチレン単量体及び重合開始剤をポリエチレン樹脂粒子中に含浸せしめた。

次に、この水性懸濁液の温度を115℃に昇温し、該温度で4時間保持して重合を完結させた。

70℃でまで冷却後、ブタン(n-ブタン75%

12

イソブタン2.5%)30重量部を圧入し該温度で1時間保持した後、冷却して樹脂粒子を取り出し、酸洗、水洗、及び乾燥した。

得られた発泡性粒子を水蒸気中で発泡させ、300 $\times$ 170 $\times$ 4mmの閉鎖しうが密閉しえない、多数の小孔を有する金型に充填し、1.0kgf/cm<sup>2</sup>の圧力の水蒸気を小孔から注入し40秒加熱した後、90秒冷却して取り出した。

得られた発泡成形体の密度、融着度、圧縮強度、シャルピー衝撃値を第1表に示す。

#### 実施例6~8、比較例5~7

上記重合開始剤の量及びスチレン単量体の量を第1表に示す如く設定し、重合を完結させるまでは上記実施例及び比較例と同様に行い、その後、60℃でまで冷却してジクロロジフルオロメタン50重量部を圧入し再び昇温して130℃に保持した。次いで、N<sub>2</sub>にて内圧を30kgf/cm<sup>2</sup>に保持しながら容器の一端を開放して発泡を行った。得られた予備発泡粒子を実施例、比較例と同様に成形した。得られた発泡成形体の物性を評価した結果

13

14

を第 1 表に示す。

15

第 1 表

		ポリスチレン樹脂 粒子/スチレン 単 量 体 (重量比)	スチレン単量体 及び重合開始 剤の含浸 温度(℃)	重合開始剤 部 数 (重量部)	予備発泡 粒子倍率	発泡成形 体 密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	発 泡 成 形 体 物 性		
							50%圧 縮強度	クマビ- 衝撃値	融着度
実 施 例	1	100/10	40	1.1	40	2.3	1.9	2.8	○
	2	100/100	85	1.1	45	2.1	2.3	1.5	○
	3	100/100	85	2.5	40	2.3	2.2	1.4	○
	4	100/150	90	1.1	50	1.9	2.4	1.2	◎
	5	100/300	95	1.1	50	2.0	2.5	1.0	◎
	6	100/100	85	1.1	35	2.7	2.6	1.6	○
	7	100/150	90	1.1	45	2.1	2.3	1.2	○
	8	100/300	95	1.1	45	2.1	2.4	1.0	◎
比 較 例	1	100/100	85	0.4	48	2.0	1.7	0.8	△
	2	100/100	85	0.8	42	2.3	1.8	0.9	○
	3	100/100	85	3.2	38	2.5	1.8	0.8	×
	4	100/350	98	1.1	50	2.0	2.0	0.4	○
	5	100/100	85	0.4	40	2.4	1.9	0.7	△
	6	100/100	85	0.8	38	2.5	2.0	0.8	○
	7	100/100	85	3.2	35	2.8	2.0	0.9	×

16



# BEST AVAILABLE COPY

特開平 1-284536(6)

(註) (1) 50%圧縮強度:

JIS K 6767法に従って測定した。

(2) シャルビー衝撃値:

20×30×150 mmの試験片(ノッチなし)

でシャルビー試験器をハンマー重量20kg、

ハンマー角度124度、スパン90mmに設定

して測定した。

(3) 融着度:

成形体を引張りにより破断した時の破断

面の破壊状態で判断した。

◎: 粒子表面露出が10%未満

○: " 10~40%未満

△: " 40~70%未満

×: " 70%以上

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 伊 丹 健 次

